

welches ich früher beschrieben habe. Hiernach ist es wohl nicht zweifelhaft, dass aus Anthramin dasselbe Anthrachinolin entsteht wie aus Alizarinblau und in diesem Resultat liegt eine Bestätigung meiner Ansicht über die Constitution dieses Farbstoffes.

Die synthetische Bildung des Anthrachinolins wird vermuthlich die beste Darstellungsmethode für diesen Körper sein. Ich werde später ausführlicher hierüber berichten.

Genf, Universitätslaboratorium.

47. A. Pinner: Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Amidine.

[Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung am 26. November 1883.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

Vor etwa einem halben Jahre¹⁾ habe ich der Gesellschaft die Mittheilung gemacht, dass Essigsäureanhydrid auf die Amidine der verschiedenen Kohlenstoffreihen in ganz verschiedener Weise einwirke, trotzdem die Versuche unter ganz gleichen Bedingungen ausgeführt

worden sind. So entsteht aus Formamidin, $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$, die Diacetyl-

verbindung, $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \diagdown \text{NHC}_2\text{H}_3\text{O} \end{array}$, aus Propionamidin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$,

eine eigenthümliche Base, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3$, aus Benzamidin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$,

das Dibenzimidin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$. — Um wenn möglich eine Gesetz-

mässigkeit aufzufinden, namentlich aber um über die Base $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3$ Aufschluss zu erhalten, habe ich die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Amidine weiter studirt und bin bis jetzt zu nachstehenden Resultaten gelangt.

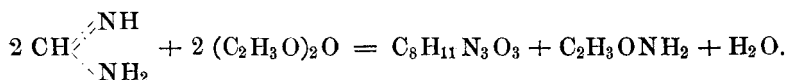
¹⁾ Pinner, diese Berichte XVI, 1659.

Die Versuche wurden in stets gleicher Weise ausgeführt. Da die freien Amidine höchst unbeständige Verbindungen sind, die meist in reinem Zustande gar nicht erhalten werden können, habe ich eine Mischung äquivalenter Mengen des betreffenden salzsauren Amidins und frisch geschmolzenen Natriumacetats mit so viel Essigsäureanhydrid versetzt, dass die Masse einen dicken Brei bildete, und dann das mit einer langen, aufrechten Röhre verbundene Gefäss während einer bis zwei Stunden bis zum gelinden Sieden der Flüssigkeit erhitzt. Hierbei schon erweist sich das Formamidin wesentlich verschieden von den anderen Amidinen. Während im Allgemeinen beim Erhitzen der anfangs dicke Brei schnell sehr dünnflüssig wird und ein verhältnissmässig geringer Theil ungelöst bleibt, der leicht unter der Lupe als lediglich aus Kochsalzwürfeln bestehend erkannt wird, verhartet beim Formamidin der Brei auch beim Erhitzen in seinem dickflüssigen Zustand und veranlasst deshalb leicht ein Steigen der Masse. Das aus dem Formamidin erhaltene Reactionsprodukt wurde nach dem Erkalten mit etwas Alkohol verdünnt und von dem sehr starken Niederschlage abfiltrirt. Aus dem Niederschlag kann man mit Leichtigkeit, wie bereits in der vorigen Abhandlung mitgetheilt ist, durch Umkrystallisiren aus Wasser

das Diacetylformamidin, $\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{N C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \searrow \text{NHC}_2\text{H}_3\text{O} \end{array}$, von dem zugleich

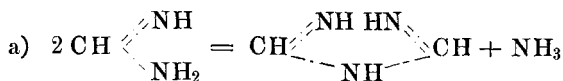
entstandenen Kochsalz trennen. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich diese Diacetylverbindung unter Bildung von Acetamid, ebenso tritt beim längeren Erhitzen derselben auf 150° der Geruch nach Acetamid auf. Ich hoffe später auf diese Zersetzung zurückzukommen.

Neben dem Diacetylformamidin entsteht in untergeordneter Menge eine zweite Verbindung, welche beim Umkrystallisiren der ersteren in den sauren Mutterlaugen bleibt. Werden die vereinigten Filtrate mit Natronlauge oder mit Ammoniak alkalisch gemacht, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der aus heissem Wasser umkrystallisirt in harten, glasglänzenden, zu Krusten vereinigten Prismen anschießt, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist und bei 224° schmilzt. In der Analyse lieferte er Zahlen, welche zur Formel $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ stimmen. (Gefunden: 49.12 und 49.39 pCt. Kohlenstoff, 5.78 und 5.94 pCt. Wasserstoff, 21.33 und 22.18 pCt. Stickstoff, berechnet 48.73 pCt. Kohlenstoff, 5.58 pCt. Wasserstoff und 21.32 pCt. Stickstoff.) Die Entstehung dieser Verbindung erfolgt nach der Gleichung:

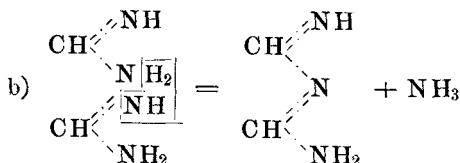


Die Substanz ist das Triacetylderivat eines aus zwei Formamidinmolekülen durch Abspaltung von Ammoniak entstandenen Condens-

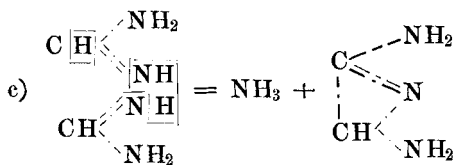
sationsproductes $C_2H_5N_3$, welches ich vorläufig als Foramidil bezeichnen möchte. Ob diese Condensation im Sinne der Gleichung



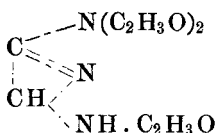
erfolgt, oder ob die Condensation nach der Gleichung



vor sich geht, oder endlich ob eine Aneinanderkettung der beiden Kohlenstoffatome statthat, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. In letzterem Falle würde die Condensation folgendermaassen verlaufen:



und es würde der Verbindung $C_8H_{11}N_3O_3$ die Constitution



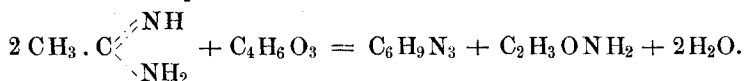
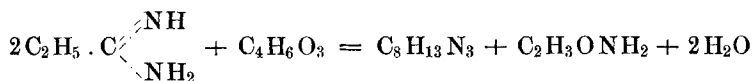
zukommen. Dass derartige Condensationen eintreten können, werden wir in der folgenden Mittheilung sehen. Die schwach basische Natur der Verbindung scheint für diese Auffassung zu sprechen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetamidin.

In meiner früheren Abhandlung¹⁾ habe ich mitgetheilt, dass beim Kochen von essigsaurem Propionamidin mit Essigsäureanhydrid eine bei 204° schmelzende Base $C_8H_{13}N_3$ entstehe, und habe dort erwähnt, dass die Möglichkeit nicht ausgeschlossen sei, diese Base sei dem Kyanmethin $C_6H_9N_3$ und Kyanäthin $C_9H_{15}N_3$ homolog, wenn auch die Eigenschaften der Base diese Auffassung weniger wahrscheinlich machten. Ich habe deshalb, um Aufschluss darüber zu erhalten, Essigsäure-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1663.

anhydrid auf das Acetamidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, einwirken lassen, da in diesem Falle das Kyanmethin selbst hätte entstehen müssen:



Es wurde deshalb ein Gemisch von salzsaurem Acetamidin und essigsauem Natrium mit Essigsäureanhydrid $1\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler erhitzt, nach dem Erkalten das Kochsalz abfiltrirt und die Lösung in verdünnte Natronlauge gegossen. Hierbei schied sich eine sehr reichliche Krystallmasse aus, die nach 24 Stunden abfiltrirt und umkrystallisirt wurde. Sowohl beim Umkrystallisiren aus Alkohol wie aus Wasser zeigte sich bald, dass der Niederschlag aus zwei verschiedenen Substanzen bestehe, die namentlich leicht durch Wasser von einander getrennt werden konnten. Die Hauptmasse nämlich erwies sich als ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, während der kleinere Theil in Wasser unlöslich war.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt bildet der lösliche Theil kleine zu Warzen vereinigte Prismen, die lufttrocken wasserhaltig sind, ihr Krystallwasser aber schon über Schwefelsäure verlieren, beim Erhitzen auf 100° langsam verdunsten und bei 185° schmelzen. Er ist sehr leicht in Alkohol löslich und besitzt ausgeprägt basische Eigenschaften. In verdünnten Säuren sehr leicht und schnell löslich liefert er ein leicht lösliches und unter Zersetzung schmelzendes Platinsalz.

Die lufttrockene Substanz ergab 48.13 und 48.79 pCt. Kohlenstoff, 7.54 und 7.99 pCt. Wasserstoff, 20.76 pCt. Stickstoff und verlor im Exsiccator innerhalb 24 Stunden 16.39 pCt. Wasser.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab 58.19 pCt. Kohlenstoff, 6.73 pCt. Wasserstoff, 26.11, 26.22, 25.71 pCt. Stickstoff. Daraus berechnet sich für die wasserhaltige Substanz die Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Theorie $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$

C	47.76
H	7.46
N	20.90
H ₂ O	17.94

Versuch

48.13	48.79 pCt.
7.54	7.99 »
20.76	— »
16.39	— »

Theorie $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$

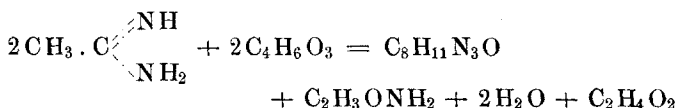
C	58.18
H	6.67
N	25.45

Versuch

58.19	—	—	pCt.
6.73	—	—	»
26.11	26.22	25.71	»

Als der Versuch gemacht worden war, den Wassergehalt der Substanz durch Trocknen bei 100° zu ermitteln, zeigte die Substanz (0.1436 g) nach zweistündigem Erhitzen einen Verlust von 18.5 pCt., nach 48 Stunden von 26 pCt., ohne dass das Gewicht nun constant geworden wäre. Es findet mithin schon bei 100° eine sehr langsame Verdunstung der Substanz statt.

Die Bildung der Verbindung findet nach der Gleichung

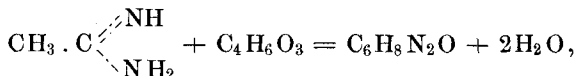


statt. Ich wähle für dieselbe die vorläufige Bezeichnung Anhydrodiacetylacetamidil.

Der oben erwähnte in Wasser unlösliche Körper ist ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und sehr leicht in verdünnten Säuren löslich, krystallisirt in schönen, stark seidenglänzenden Nadeln, die bei 253° zu einer dunkelfarbenen Flüssigkeit schmelzen, und liefert ein leicht lösliches, in gelben Nadeln krystallisirendes Platinsalz. Seine Zusammensetzung ist $\text{C}_6 \text{H}_8 \text{N}_2 \text{O}$.

	Theorie	Versuch
C	58.06	58.07 58.58 pCt.
H	6.45	6.84 6.75 »
N	22.58	22.65 23.10 »

Seine Entstehung aus dem Acetamidin erfolgt nach der Gleichung



so dass er als Anhydrodiacetylacetamidin zu bezeichnen wäre.

Erhitzt man ein Gemisch von salzsaurem Capronamidin und Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid zwei Stunden zum gelinden Sieden und verdünnt die nach dem Erkalten vom entstandenen Kochsalz abfiltrirte Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein Oel ab, während die Lösung nach dem Uebersättigen mit Natronlauge an Aether einen nach Verjagung des Aethers krystallisirenden Körper abgiebt. Das Oel wurde zuerst im Vacuum, dann unter gewöhnlichem Druck destillirt und erwies sich der Hauptsache nach als Gemisch von Essigsäure und Capronitril. Die krystallisirende Substanz, welche grosse, glänzende, bei 96° schmelzende Blätter bildet, war Capronamid. (Gefunden 62.30 pCt. C, 11.11 pCt. H, 12.51 pCt. N; berechnet 62.60 pCt. C, 11.30 pCt. H, 12.18 pCt. N.) Beiläufig sei bemerkt, dass das Capronitril aus Gährungsamylalkohol bereitet worden war.

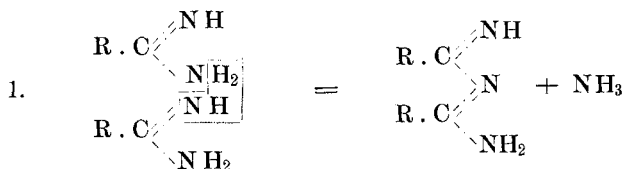
Stellen wir die bisher gewonnenen Resultate über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Amidine zusammen, so sehen wir, dass nur beim Formamidin und auch bei diesem nur zum grösseren Theil die Reaction glatt verläuft, d. h. dass das Amidin einfach acetyliert wird. Aber schon beim Formamidin zum kleineren, beim Acetamidin zum bei weitem überwiegenden Theil, vollständig aber bei den höheren Amidinen wirkt das Essigsäureanhydrid Ammoniak entziehend. Aus

Capronamidin $C_5H_{11} \cdot C \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow NH_2 \end{array}$ entsteht, indem ein NH_3 aus 1 Mol.

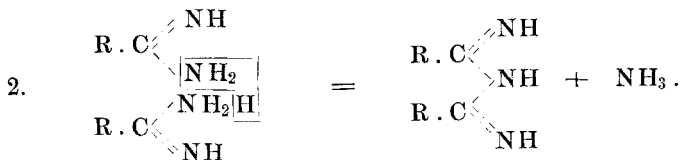
Amidin abgespalten wird, Capronitril. Dagegen wird beim Formamidin zum Theil, beim Acetamidin und Propionamidin vollständig stets aus je 2 Mol. Amidin ein Ammoniak abgespalten. Denn

Formamidin lieferte $C_5H_8N_2O_2 =$ Diacetylformamidin
 und $C_8H_{11}N_3O_3 =$ Triacetylformamidil,
 Acetamidin lieferte $C_8H_{11}N_3O =$ Anhydrodiacetylacetamidil
 und $C_6H_8N_2O =$ Anhydrodiacetylacetamidin,
 Propionamidin lieferte $C_8H_{13}N_3 =$ Anhydroacetylpropionamidil,
 Capronamidin lieferte $C_6H_{11}N =$ Capronitril.

Eine derartige Ammoniakabspaltung aus zwei Amidinmolekülen können wir uns in zweierlei Weise vor sich gehend denken; entweder nach der Gleichung

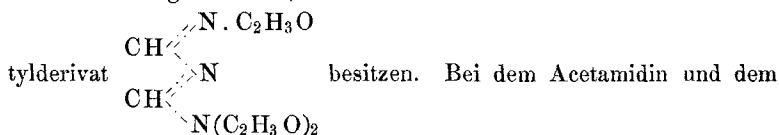


oder



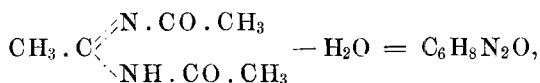
Bei der ausserordentlich grossen Beweglichkeit der Imidgruppe in den Imidoäthern und den Amidinen gegenüber der verhältnissmässig grossen Stabilität der Amidgruppe glaube ich die in Gleichung 1) gewonnene Constitutionsformel als die vorläufig wahrscheinlichere annehmen zu müssen. Solche etwa als Amidile zu bezeichnenden Grundsubstanzen würden durch das Essigsäureanhydrid zunächst acetyliert werden, und wenn der aus Formamidin erhaltenen Verbindung $C_5H_{11}N_3O_3$ der in Gleichung b) Seite 173 angedeuteten Reaction

ihre Entstehung verdankt, so würden wir in ihr das normale Triacetyl-

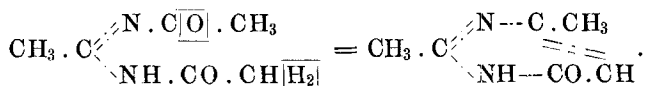


Propionamidin findet jedoch zugleich eine Anhydrisirung der zuerst entstandenen Acetylverbindung statt. In welcher Weise die Wasserabspaltung erfolgt, ist nach den bis jetzt bekannten Thatsachen nicht mit Sicherheit zu bestimmen.

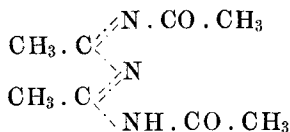
Die aus Acetamidin in kleinerer Menge entstehende Verbindung, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$, ist jedenfalls durch Wasserabspaltung aus dem Diacetylacetamidin entstanden:



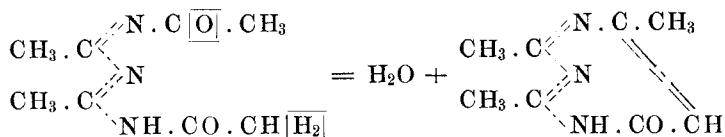
folglich muss Wasserstoff aus einem der drei Methylene an der Bildung des Wassermoleküls sich beteiligt und zu einer ringförmigen Bindung Veranlassung gegeben haben. Wahrscheinlich ist die ringförmige Bindung in folgender Weise entstanden:



Ferner ist die als Hauptprodukt aus Acetamidin entstehende Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ jedenfalls durch Anhydrisirung des Diacetylderivats des Acetamidils $[2 \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH})\text{NH}_2 \cdots \text{NH}_3]$ gebildet worden, es würde demnach unter Zugrundelegung der oben entwickelten Formeln für die Amidile aus dem Diacetylacetamidil,



bei der Wasserabspaltung die Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ nach der Gleichung entstanden sein:



Endlich ist die Entstehung der aus Propionamidin entstehenden, früher beschriebenen Base $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3$ leicht durch Wasserabspaltung des Monacetylderivats des Propionamidils zu erklären:



Das salzsaure Propionamidin, $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, bildet leicht zerfliessliche lange, breite, bei 129° schmelzende Nadeln, die in feuchtem Zustande sehr leicht schmelzen und leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich sind (Cl gefunden 32.89 pCt., berechnet 32.72 pCt.). Sein Platindoppelsalz, $(\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$, bildet in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, gelbrothe Krystalle, die bei $199\text{--}200^\circ$ unter langsamer Zersetzung schmelzen (Pt gefunden 35.06 pCt., berechnet 35.08 pCt.).

Das salzsaure Capronamidin, $C_6H_{14}N_2 \cdot HCl$, bildet grosse, etwas zerfliessliche, bei $106-107^\circ$ schmelzende Blätter und ist leicht löslich in Alkohol (Cl gefunden 23.75 pCt., berechnet 23.59 pCt.). Sein Platindoppelsalz, $(C_6H_{14}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet gelbe bis gelbrothe Blätter, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, schmilzt unter heissem Wasser, in trockenem Zustande dagegen erst bei 199° unter starkem Aufschäumen (Pt gefunden 29.79 pCt., berechnet 30.29 pCt.).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{O C}_2\text{H}_5 \end{array}$, als eigenthümlich riechende, in Wasser wenig lösliche und bei 168° siedende Flüssigkeit (N gefunden 10.7 pCt., berechnet 9.8 pCt.).